

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

WEST



Generate Collection

Print

L9: Entry 27 of 107

File: JPAB

Apr 4, 1995

PUB-NO: JP407090624A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07090624 A

TITLE: PRODUCTION OF TI-NI SHAPE MEMORY ALLOY THIN FILM

PUBN-DATE: April 4, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SAKAMOTO, HIDEKAZU

TANAKA, AKIRA

IMAI, AKIRA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SAKAMOTO HIDEKAZU

SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO LTD

APPL-NO: JP05230368

APPL-DATE: September 16, 1993

INT-CL (IPC): C23 F 1/00; C22 C 1/00; C22 C 19/03; C23 C 14/58

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a Ti-Ni shape memory alloy thin film by separation without deteriorating its shape memory characteristics by dipping a metallic substrate with a Ti-Ni alloy thin film formed on its surface in an acidic soln., dissolving off the substrate and then heat-treating the thin film.

CONSTITUTION: The thin film of a Ti-Ni alloy contg. 49-52atomic% of Ni is formed on a metallic substrate of copper, etc., having lower resistance to corrosion than the alloy by sputtering, vapor deposition, etc. The substrate is dipped in an acidic soln. such as a dil. soln. of the mixtures of chromic anhydride and sulfuric acid and dissolved off. The thin film separated from the substrate without leaving foreign matter is heat-treated in a necessary manner. A Ti-Ni shape memory alloy thin film of submicron order excellent in shape memory effect is obtained in this way.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

8,9

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-90624

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 1/00	1 0 3	8417-4K		
C 2 2 C 1/00		P		
19/03		A		
C 2 3 C 14/58		Z 8520-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-230368

(22) 出願日 平成5年(1993)9月16日

(71) 出願人 593173448

坂本 英和

栃木県宇都宮市横山町字十日入603番地21

(71) 出願人 000002255

昭和電線電纜株式会社

神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号

(72) 発明者 坂本 英和

栃木県宇都宮市横山町字十日入603番地21

(72) 発明者 田中 順

神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内

(74) 代理人 弁理士 山田 明信

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 T i - N i 形状記憶合金薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 金属基体上にT i - N i 合金薄膜を作成し、金属基体からT i - N i 形状記憶合金薄膜の形状記憶特性を損なうことなく薄膜を分離するT i - N i 形状記憶合金薄膜を製造する。

【構成】 銅などの金属基体上に成膜されたT i - N i 合金薄膜を、酸性溶液に浸漬し、金属基体を溶解除去した後、熱処理を施す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属基体上に成膜されたTi-Ni合金薄膜を酸性溶液に浸漬し、前記金属基体を溶解除去した後、熱処理を施すことを特徴とするTi-Ni形状記憶合金薄膜の製造方法。

【請求項2】ニッケル濃度49～52at%のTi-Ni合金薄膜を、前記Ti-Ni合金より耐食性の低い金属層上に成膜した後、酸性溶液により前記金属層を溶解除去してから熱処理を施すことを特徴とするTi-Ni形状記憶合金薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マイクロマシンのアクチュエータ等に使用するTi-Ni形状記憶合金薄膜の作成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、マイクロマシンのアクチュエータ用の材料としてTi-Ni形状記憶合金薄膜が注目されている。従来、このTi-Ni形状記憶合金薄膜は、Ti-Ni合金をスパッタリング法や蒸着法等により、岩塩あるいはガラス基板上に堆積することにより作成されている。しかしながら、基板上に形成したTi-Ni形状記憶合金薄膜をアクチュエータとして使用した場合、通電加熱等による温度変化に適応して薄膜そのものが変形・回復するTi-Ni形状記憶合金中に基板材料等の不純物が混入すると、形状記憶特性が著しく低下し、アクチュエータとしての機能を果たさなくなるという問題を生ずる。したがって、Ti-Ni形状記憶合金薄膜を基板上に作成した時には、基板材料を完全に除去することが必要となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】基板として一般に用いられている材料のうち、ガラス基板は、Ti-Ni薄膜との密着性が良好であるため、ガラス基板上からTi-Ni形状記憶合金薄膜を剥離することが困難であり、一方、岩塩基板は水溶性であるため、Ti-Ni形状記憶合金薄膜をめっきした岩塩基板を水に浸漬すれば容易に岩塩基板を剥離することができるという利点を有する。しかしながら、後者の場合、Ti-Ni形状記憶合金薄膜は岩塩のへき開面または単結晶板を用いて平滑な面上に作成する必要があるが、へき開面は面積の大きなものは得られがたく、また、単結晶板は面積を大きくすることが可能であるがコストが高くなるという問題があった。さらに、この様なマイクロオーダーの部品を個々に組み立てるのは困難である上、コストアップになることから、将来動向として、形状記憶合金薄膜製のアクチュエータ部と電子回路等の制御部をリソグラフィにより一体加工することが望まれているが、岩塩を犠牲層あるいは半導体の基板として利用することは岩塩の強度や電気特性から考えて不可能であると考えられる。

【0004】本発明は、この様な事情に鑑みなされたもので、金属基体上にTi-Ni形状記憶合金薄膜を作成し、金属基体からTi-Ni形状記憶合金薄膜をその形状記憶特性を損なうことなく分離することができるTi-Ni形状記憶合金薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明のTi-Ni形状記憶合金薄膜の製造方法は、金属基体上に成膜されたTi-Ni合金薄膜を酸性溶液に浸漬し、金属基体を溶解除去した後、熱処理を施すことを特徴とする。

【0006】本発明においては、金属基体に堆積させたTi-Ni形状記憶合金薄膜を酸性溶液に浸漬することにより、金属基体を選択的に溶解除去してTi-Ni形状記憶合金薄膜を分離するものである。本発明のTi-Ni形状記憶合金とは、ニッケル濃度が49～52at%で、残部がチタンおよび添加元素からなるTi-Ni系形状記憶合金である。また、金属基体としては、Ti-Ni形状記憶合金より耐食性に劣り、酸性溶液でエッチング可能なものであれば良く、この様なものとしては、銅、アルミニウム等を例示することができる。金属基体と薄膜とを分離する場合、酸等のエッチングにより基体材料の金属を完全に除去しきれないと、後の熱処理において堆積させたTi-Ni合金薄膜に基体材料の元素が拡散することになる。形状記憶合金の場合、不純物の混入が特性を著しく低下させることが多く、時には全くマルテンサイト変態を起こさなくなる。しかしながら、銅は比較的Ti-Ni形状記憶合金に及ぼす影響が少なく、例えばTi-Ni形状記憶合金中のニッケルを銅に置換した場合、銅の濃度が全体の約7.5at%以下であれば、形状記憶効果に寄与するマルテンサイト変態温度や結晶構造に大きな変化を与えないことが知られている。さらに、微量の銅の拡散は、形状記憶合金のマルテンサイト変態に伴う温度ヒステリシスを小さくする傾向があり、かえってアクチュエータの材料として使用するには好都合である。従って、形状記憶合金薄膜の基体として銅は最適といえ、基体をエッチングする前に成形加工を行えば、Ti-Ni合金薄膜はアモルファス状態ではあるがスリット等の加工が可能となる。また、バIASスパッタを行う場合にも、導電性に優れた金属を基体とするほうが効率が良い。

【0007】本発明ではエッチング液に酸性溶液を用いているが、酸性溶液としては、硫酸、硝酸、塩酸等の無機酸や、クロム酸等の金属含有酸を挙げることができる。その中で銅基体を溶解除去するのに好適なのは無水クロム酸と硫酸の混合希釈液である。また、アルミニウム基体の場合は、1/2規定の塩酸を使用するのが望ましい。この様なエッチング液は、Ti-Ni形状記憶合金薄膜に変色などのダメージを与えることなく、基体のみを完全に溶解除去できる。

【0008】本請求項2にかかわる発明のTi-Ni形状記憶合金薄膜の製造方法は、ニッケル濃度49～52at%のTi-Ni合金薄膜を、Ti-Ni合金より耐食性の低い金属層上に成膜した後、酸性溶液により金属層を溶解除去してから熱処理を施すものである。これは例えば、本発明を半導体基板に適用することを想定したもので、Ti-Ni合金より耐食性の低い金属層をシリコン基板上に設け、その金属層の表面にTi-Ni合金薄膜を成膜すれば、リソグラフィ等により半導体基板上にアクチュエータ部と制御部を一体製造することができるものである。

【0009】

【作用】本発明においては、金属基体上に成膜されたTi-Ni合金薄膜を酸性溶液に浸漬することにより、金属基体を選択的に溶解除去して薄膜を作成するため、Ti-Ni合金薄膜に異物が残留することがない。

【0010】

【実施例】以下に本発明の一実施例を示す。平滑に圧延された銅基板(50×50×0.02mm)に、スパッタリング法により、Ti-48.7Ni(at%)合金を厚さ5μmとなるように堆積させた。次に、まだアモルファス状態であるTi-Ni合金薄膜にカッターナイフで5×2mm、深さ約10μm(銅基板が現れてくる程度の深さ)の大きさの切り込みを入れた。一方、無水クロム酸250g/lと硫酸25g/lを混合した溶液を水で1/3の濃度に希釈してエッチング液とした。このエッチング液の温度を333Kに保ちながら、前述のTi-Ni合金薄膜を有する銅基板を約10.8ksエッチング液に浸漬した。その結果、銅基板のみがエッチング液により溶解除去され、5×2×0.005mmのTi-Ni合金薄膜が得られた。

【0011】このように作成したTi-Ni合金薄膜から銅が完全に分離されていることを確認するために、ICP(高周波誘導プラズマ発光分光装置)を用いて分析を行った。その結果を表1に示す。

【表1】

元素名	Ni	Cu	Ti
含有量(at%)	48.7	0.00	bal.

さらに、銅基板に接触していた面に基板材料が残留していないか、XMA(X線マイクロアナライザー)を用いて分析を行った。この結果を図1に示す。表1および図1の結果から、上記実施例のTi-Ni合金薄膜は銅基板から完全に分離され、銅の拡散もほとんど見られない

ことが判った。

【0012】次に、上記実施例で作成したTi-Ni合金薄膜に熱処理(真空雰囲気中1173K、3.6ks溶体化処理後 水焼入れ)を施し形状記憶合金とした。Ti-Ni形状記憶合金薄膜が良好な形状記憶効果を示すことを証明するために、マルテンサイト変態分率(%)と形状回復率を測定した結果を図2に示す。まず、マルテンサイト変態分率は、Ti-Ni形状記憶合金薄膜を温度383Kまで加熱したときのDSC曲線から求めたものである。また、形状回復率は、マルテンサイト状態時のTi-Ni形状記憶合金薄膜を手で折り曲げてから温度約390Kまで徐々に加熱し、薄膜の曲げ角度を測定して形状回復率を求めた。この時、折り曲げた時の屈折角度を形状回復率0%とし、加熱後、オーステナイト状態で平面状に伸びた時の角度を形状回復率100%として形状回復率を表示した。図2の結果より、本発明の方法で作成したTi-Ni形状記憶合金薄膜は、マルテンサイト変態を起こし、形状記憶効果を有することが判った。

【0013】また、他の実施例として、アルミニウム基板上にTi-Ni合金薄膜を作成し、このアルミニウム基板を1/2規定塩酸でエッチングしてTi-Ni合金薄膜を分離した。そのXMA分析の結果を図3に示す。測定箇所により、ミクロ的なアルミニウムのピークが観察されたが、熱処理後の形状記憶効果には大きく影響しなかった。

【0014】なお、本発明の実施例では、Ti-Ni合金薄膜にカッターナイフでスリット加工を施したが、代わりにリソグラフィを用いれば、ミクロンオーダー、サブミクロンオーダーの加工が可能となる。

【0015】

【発明の効果】本発明によれば、比較的安価に平滑面を入手することができる金属基体上に、Ti-Ni合金薄膜を作成し、酸により金属基体のみを溶解除去することにより、Ti-Ni合金薄膜に不純物が残留すること無く、また、歪みを与えずにこれを分離することができる。さらに、薄膜に熱処理を施し、形状記憶効果に優れたミクロンオーダー以下のTi-Ni形状記憶合金薄膜を得ることができる。

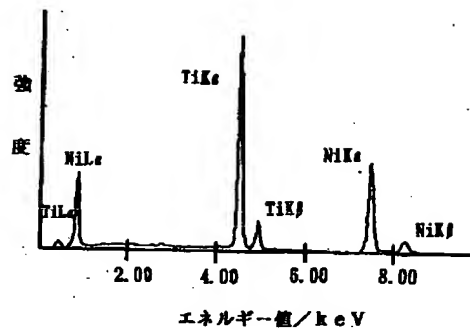
40 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例のTi-Ni合金薄膜をXMA(X線マイクロアナライザー)により分析した結果を示す説明図。

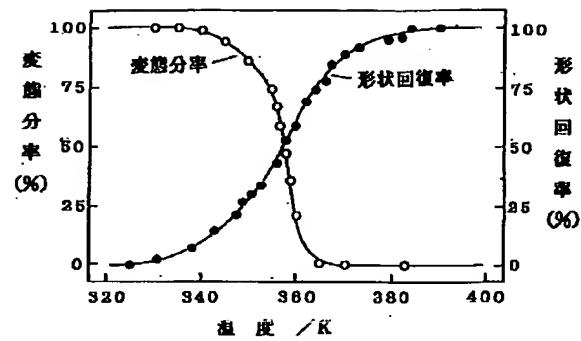
【図2】 同変態分率と形状回復率を示す説明図。

【図3】 本発明の他の実施例のXMA分析の説明図。

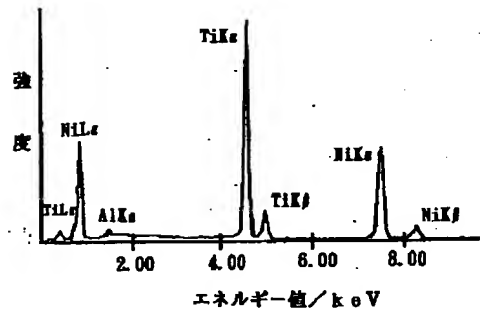
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 今井 章

神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1

号 昭和電線電纜株式会社内